

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-185833

(43)Date of publication of application : 09.07.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/54

B09B 5/00

C22B 7/00

(21)Application number : 09-356843

(71)Applicant : NIPPON MINING & METALS CO LTD

(22)Date of filing : 25.12.1997

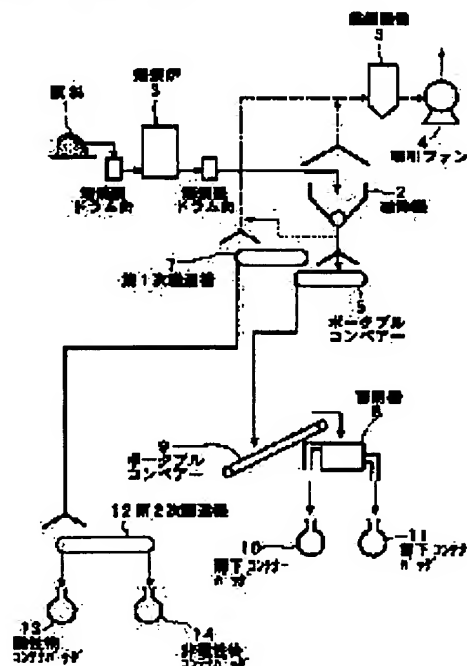
(72)Inventor : SONODA FUTAYA
TAKAZAWA YOICHI
KAWAI SHIRO

(54) VALUABLE MATERIAL RECOVERING METHOD FROM USED LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To reduce consumption of heat energy, facilitate crushing, and enhance the recovery efficiency of valuable metals by roasting together with a iron case, crushing, and conducting primary and secondary magnetic separation to separate magnetic materials from non-magnetic materials.

SOLUTION: A raw material 1 is put into a roasting furnace 3 and roasted, the roasted material is crushed in the dimensions suitable for magnetic separation, by a crusher 2 and magnetic materials are separated from non-magnetic materials with a primary magnetic separation machine 7 comprising two conveyers and an electromagnet. The separated non-magnetic materials are sent to a secondary magnetic separation machine 12 to conduct a second magnetic separation. By conducting roasting before the raw material is crushed for magnetic separation, the amount of treating for magnetic separation is reduced, the components are decomposed by thermal expansion to reduce the load on a crusher 5, and by conducting magnetic separation twice, the recovery percentage of magnetic materials, especially cobalt is enhanced. Running cost and plant and equipment investment cost are reduced and the value of recovered materials is enhanced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

21.06.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3450684

[Date of registration]

11.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The valuables recovery approach from the used lithium cell characterized by roasting the used lithium cell built in the iron case with this iron case, crushing and carrying out primary magnetic separation of the obtained roast object, classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object and carrying out secondary magnetic separation of said nonmagnetic object further.

[Claim 2] The valuables recovery approach from the used lithium cell according to claim 1 characterized by classifying to the plus sieve which carries out one [which was classified by said primary magnetic separation and 2nd magnetic separation / at least] magnetic matter a screen exception, and mainly consists of iron scrap, and the minus sieve which mainly consists of cobalt.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the valuables recovery approach from the used lithium cell built in the iron case. Since it has the features, such as small, a light weight, and energy-density size per volume, the lithium cell is used as a power source of a cellular phone, PHS, a video camera, a notebook computer, etc.

[0002] The main component part of a lithium cell is a separator which consists of an iron case, the negative-electrode plate which consists of copper foil, a positive-electrode plate which applied metal acid lithiums (metal = Mo, Co, nickel, Sn, etc.) to aluminum foil, polyethylene, etc. Since Mo, Co, nickel, etc. which are contained in the metal acid lithium are a valuable metal, some recovery approaches are proposed.

[0003]

[Description of the Prior Art] According to JP,6-322452,A, roasting over a non-oxidizing atmosphere the debris except magnetic matters, such as metal nickel classified by carrying out magnetic separation of the debris of a used lithium secondary battery, or carrying out reducing roasting by the reducing atmosphere, and carrying out magnetic separation of the obtained roast object is proposed. The roast in the inside of the non-oxidizing atmosphere in the above-mentioned approach is a process for returning a metallic oxide by the carbonaceous material contained as carbon of a separator and negative-electrode material etc., and the last magnetic separation is a process for separating nickel and cobalt from copper etc.

[0004] According to JP,6-346160,A, removing a binder, a solvent, etc., crushing a roast object, carrying out a screen exception, and using a minus sieve as the raw material of refinement is proposed by roasting a used lithium secondary battery.

[0005] In above-shown JP,6-322452,A, although the used lithium secondary battery is crushed directly, this crushing is difficult compared with crushing of a roast object. Furthermore, crushing effectiveness is low in order that the amount concerning magnetic separation not only increases, but [since direct magnetic separation of the debris is carried out to roast **** in order to mitigate the burden of roast,] a components gestalt may crush a ***** cell as it is. By the approach of JP,6-346160,A besides next, since recovery of nickel and Co is left to a refinement process, it has the room of an improvement in the field of heat energy.

[0006] These people roasted the used lithium cell in Japanese Patent Application No. No. 231679 [eight to] for the purpose of collecting valuable metals from a used lithium cell by the approach which makes grinding easy and can be managed with 1 time of magnetic separation, and proposed the approach of crushing and carrying out magnetic separation of the obtained roast object, and classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object. Although crushing became easy and improvement in energy efficiency was achieved by this approach again, since the amount of Co(es) in a nonmagnetic object increased, it was not able to be said that valuable metal recovery was enough in this case.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since it was not the approach of all satisfying three requirements that a conventional method has little heat energy consumption and it is suitable for processing a raw material with many [easily / crushing] amounts of the magnetic metal in a raw material, this invention The used lithium cell built in the iron case is roasted with this iron case, primary magnetic separation of the obtained roast object is crushed and carried out, it classifies in a magnetic matter and a nonmagnetic object, and the approach of carrying out secondary magnetic separation of said nonmagnetic object further is offered. Hereafter, the approach of this invention is explained in detail.

[0008] The weight of 15 lithium cells is about 330g, in this, about 20-30g and Fe are contained for about

40g and Cu, and about 2g is contained [Co] for about 100-120g and Sn. First, by roasting a used lithium cell in the approach of this invention, while decomposing and burning and volatilizing the organic substance, such as polypropylene and an n-methyl-2-pyrrolidone, CO used as reducing gas is generated. Since it becomes inadequate if too low the metal acid lithium by CO gas which occurs by disassembly of the organic substance returning roast temperature, and the burden of crushing becomes large, a roast object will carry out melting coagulation if too high on the other hand, the crushing becomes difficult, and copper melting happens and a furnace is damaged, 550-1100 degrees C is desirable, and is 800-1000 degrees C more preferably.

[0009] The heating furnace for roast can be performed by fixed furnaces, such as an electric furnace and an oil furnace, although limitation is not carried out. In this case, the bottom direct fire heating stationing furnace of a stoker can be used. A used lithium cell accumulates a part for one batch on a stoker, and from the upper part of a furnace, the gas duct of a combustion gas is prepared, and it performs roast, discharging combustion gas suitably. When it roasts without crushing a used lithium cell, combustion of the organic substance described above inside the cell, generating of CO gas, etc. take place, and reduction of an oxide progresses in the space within the case of a cell. As for ferrous oxide, nickel oxide, cobalt oxide, etc., most is returned by this roast, and, on the other hand, copper foil etc. is maintaining the metal gestalt by it. Aluminum fused, and has adhered to which powder, a lump, etc. thinly, or has become powder-like. As for the roast object obtained, about 70 - 90% of the weight of a metal powder, a lump, a network, a foil, a plate, or these are maintaining a part of joint structure in a cell to the used lithium cell. Some non-burned carbon, the organic substance, etc. are contained other than a metal.

[0010] Next, a roast object is crushed. It is the actuation make it easy for this crushing to have the above-mentioned various gestalten, and to arrange a roast object with a various dimension with a moderate dimension, to separate what is maintaining the structure of a cell to material gestalten, such as powder, a plate, and a foil, and to divide into a magnetic matter and a magnetic matter-ed by the following magnetic separation. As a crusher, although not limited, a 1 shaft crusher etc. can be used preferably. Moreover, crushing is JIS. Z It is desirable to make it set to less than 20mm by the standard sieve of 8801. In crushing by this invention method after roast, in order to crush the cell whose weight does not crush the cell itself directly, but is once crushed to some extent by roast, and is decreasing, the burden of crushing is mitigated. Moreover, since almost all rates are metals and a roast object does not almost have carbon with difficult crushing, and the organic substance, the burden of crushing is mitigated even in this field.

[0011] Next, magnetic separation of debris is performed. As for the magnetic field of magnetic separation, more than 1100G is desirable. The thing of form which hung the magnet in the middle of the magnetic separation conveyor can be used preferably. It is a process for classifying an iron roast object and cobalt, such as a roast object of metal lithium acid chloride which is a magnetic matter, and a case, from a nonmagnetic object at this magnetic separation process. Although it was thought that cobalt and the alloy of aluminum would generate since the aluminum foil which supports metal lithium acid chloride fused in roast, it turned out that there are many rates which are united with the copper foil whose aluminum is a negative-electrode ingredient also unexpectedly. Therefore, the magnetic matter classified by magnetic separation has little aluminum. The magnetic matter obtained as mentioned above can be used as a cobalt raw material.

[0012] Into a nonmagnetic object, since adsorption time amount is insufficient, Co may go together several% or more. That is, this company cobalt shifts into a nonmagnetic object in primary magnetic separation, without being unrecoverable in a magnetic matter. However, since adsorption time amount will become enough if the second magnetic separation is performed, almost all cobalt is recoverable. As for the magnetic field of magnetic separation, more than 1100G is desirable similarly.

[0013] Furthermore, it is JIS preferably about the magnetic matter separated and collected by the 1st and/or the second magnetic separation when it was required to separate Fe rich part and Co Rich. Z If it carries out above a screen exception with less than 420-5000 micrometers by the standard sieve of 8801, a plus sieve will serve as an iron scrap and a minus sieve will be classified as a cobalt raw material. In the debris after roast, the cobalt of such judgment being possible is powdered generally, and iron is generally based on a plate and a massive thing. Even if it replaces the explanation about Co of a more than with nickel, it is the completely same thing. That is, since nickel is a magnetic matter, it is recoverable by the same approach as Co.

[0014]

[Function] As mentioned above, by performing roast before grinding required for (b) magnetic separation, by disassembling components by thermal expansion, the process sequence of this invention lessens the burden of crushing, and raises the recovery of a magnetic matter, especially cobalt by performing (b)

magnetic separation twice further while it lessens throughput.

[0015] Hereafter, with reference to the flow chart (drawing 1) for carrying out this invention, it explains more concretely. A used lithium cell is used as a raw material 1, and is inserted in the roasting furnaces 3, such as an electric furnace or an oil furnace, 400kg, for example. If the valuable metal inclusion by which roast was carried out amounts to several t, crushing to the dimension which is suitable for magnetic separation by the crusher 2 will be performed. A spall is classified by a magnetic matter and the nonmagnetic object with the first magnetic separator 7 which uses two sets of conveyors, and an electromagnet as an element. A magnetic matter is classified by a plus sieve and the minus sieve with the machine 8 according to screen. Magnetic separation of the nonmagnetic object separated with the first magnetic separator 7 is carried out with the second magnetic separator 12. 3 [in addition,] -- for a portable conveyor and 10, as for a minus sieve container bag and 13, a plus sieve container bag and 11 are [a dust collection facility and 4 / a suction fan and 8 / a magnetic matter container bag and 14] magnetic matter container bags. An example explains this invention in more detail below.

[0016]

[Example] The metal presentation of a raw material (11ton) was as follows.

[0017]

[Table 1]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	75	12.0	34.0	ND	4.0
重量 t	5.5	1.3	3.8	ND	0.4
分配%	100	100	100	100	100

[0018] Although it became the decrease of weight of 2.3ton when the raw material was roasted over 1000 degrees C for 1 hour, the metal presentation did not change. Next, magnetic separation of a roast object (8.7ton) was performed, and magnetic matter 5.5ton and nonmagnetic object 3.1ton were obtained. Each presentation is as in Table 2 and 3.

[0019]

[Table 2]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	6.5	22.8	46.0	1.0	2.0
重量 t	0.4	1.2	2.5	0.05	0.10
分配%	43.2	93.7	66.8	ND	24.4

[0020]

[Table 3]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	23.1	4.2	14.6	0.4	12.0
重量 t	0.72	0.13	0.46	0.01	0.37
分配%	86.9	9.8	12.2	ND	84.6

[0021] Then, the minus sieve (2.4ton) shown in the plus sieve (3.0ton) and Table 5 which carrying out a magnetic matter a screen exception with the machine according to screen (five meshes), and showing in Table 4 was obtained.

[0022]

[Table 4]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	6.5	5.3	7.3	0.5	0.4
重量 t	0.2	0.2	2.2	0.2	0.1
分配%	23.8	12.2	59.1	ND	2.7

[0023]

[Table 5]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	6.6	44.8	11.9	1.6	4.0
重量 t	0.16	1.08	2.88	0.04	0.09
分配%	19.3	81.5	7.7	ND	21.7

[0024] Moreover, the nonmagnetic object (2.9ton) shown in the magnetic matter (165kg) which performs the magnetism of a nonmagnetic object and is shown in Table 6, and Table 7 was obtained.

[0025]

[Table 6]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	4.7	43.1	4.7	1.7	4.4
重量Kg	7.8	71.1	7.8	2.8	7.3
分配%	0.9	5.4	0.2	ND	1.7

[0026]

[Table 7]

	C u	C o	F e	S n	A l
品位%	24.1	2.0	15.2	0.3	12.4
重量 t	0.71	0.06	0.45	0.08	0.37
分配%	85.9	4.4	11.9	ND	82.9

[0027] The magnetic matter shown in Table 5 and 6 can be used as Co raw material, and the nonmagnetic object which shows the magnetic matter plus sieve shown in Table 4 in Table 7 as an iron scrap can be used as a Cu raw material.

[0028]

[Effect of the Invention] (1) Valuables are recoverable by one crushing of a used lithium cell.

(2) Since the whole quantity of a used lithium cell is not crushed, the burden of crushing is mitigated.

(3) Since purity is 40% or more, the amount of [which were collected] cobalt is usable as a cobalt raw material. In addition, although little aluminum is going together, it is simply removed by oxidation.

(4) Since the collected iron has high Fe purity, it is usable as all iron sources.

(5) The copper content collected as a nonmagnetic object serves as a raw material of copper refinement, such as a converter and an autogenous welding furnace.

(6) If it collects above, when this invention approach will be enforced, there are few running costs, since a crusher can be managed each with one set, there is also little plant-and-equipment investment cost, and a recovery ingredient is also very worthy and fits the sale to an ingredient manufacturer, an iron and steel maker, and non-iron refinement business.

[Translation done.]

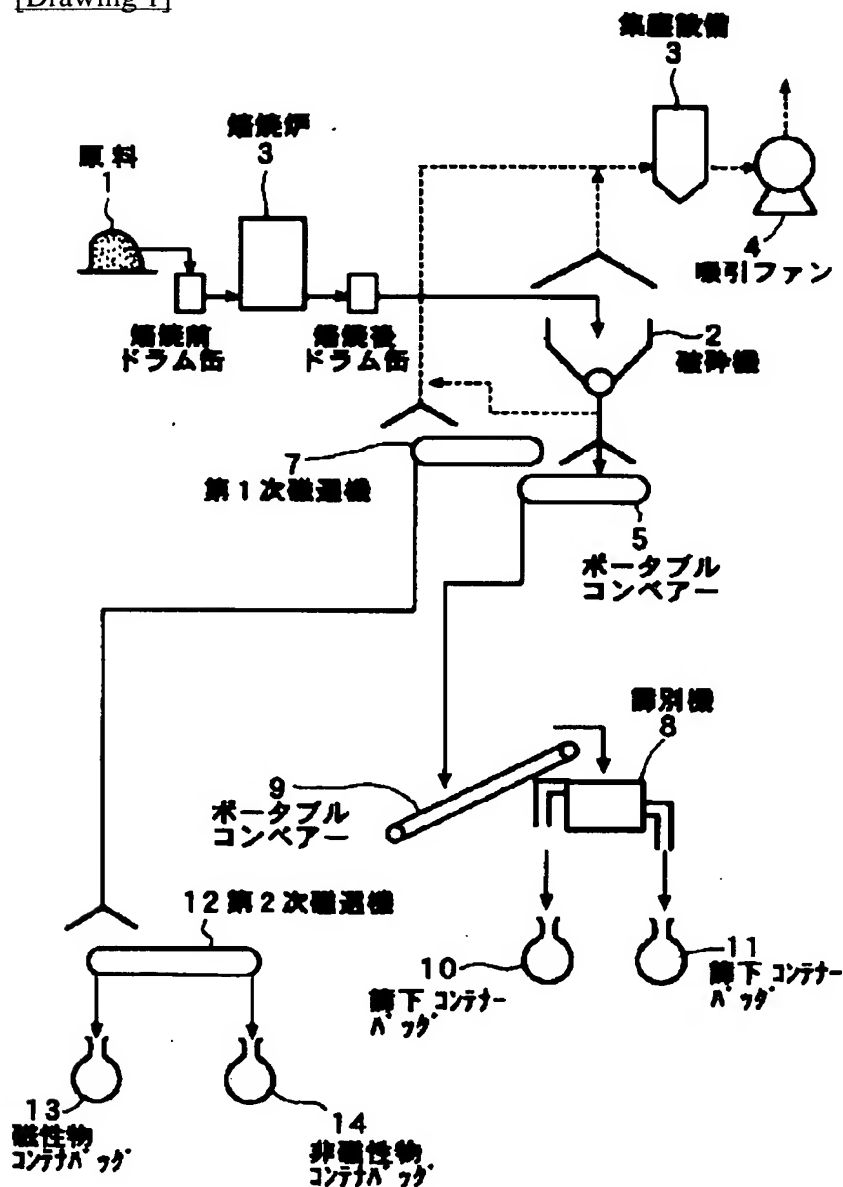
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

 WRITTEN AMENDMENT

----- [a procedure revision]

[Filing Date] November 26, Heisei 10

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Claim 2

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Claim 2] The valuable recovery approach from the used lithium cell according to claim 1 characterized by classifying to the plus sieve which carries out one [which was classified by said primary magnetic separation and secondary magnetic separation / at least] magnetic matter a screen exception, and mainly consists of iron scrap, and the minus sieve which mainly consists of cobalt.

[Procedure amendment 2]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0005

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0005] In above-shown JP,6-322452,A, although the used lithium secondary battery is crushed directly, this crushing is difficult compared with crushing of a roast object. Furthermore, crushing effectiveness is low in order that the amount concerning magnetic separation not only increases, but [since direct magnetic separation of the debris is carried out without passing through roast in order to mitigate the burden of roast,] a components gestalt may crush a ***** cell as it is. By the approach of JP,6-346160,A besides next, since recovery of nickel and Co is left to a refinement process, it has the room of an improvement in the field of heat energy.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0006

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0006] These people roasted the used lithium cell in Japanese Patent Application No. No. (JP,10-74539,A) 231679 [eight to] for the purpose of collecting valuable metals from a used lithium cell by the approach which makes grinding easy and can be managed with 1 time of magnetic separation, and proposed the approach of crushing and carrying out magnetic separation of the obtained roast object, and classifying in a magnetic matter and a nonmagnetic object. Although crushing became easy and improvement in energy efficiency was achieved by this approach again, since the amount of Co(es) in a nonmagnetic object increased, it was not able to be said that valuable metal recovery was enough in this case.

[Procedure amendment 4]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0010

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0010] Next, a roast object is crushed. It is the actuation make it easy for this crushing to have the above-mentioned various gestalten, and to arrange a roast object with a various dimension with a moderate dimension, to separate what is maintaining the structure of a cell to material gestalten, such as powder, a

plate, and a foil, and to divide into a magnetic matter and a nonmagnetic object by the following magnetic separation. As a crusher, although not limited, a 1 shaft crusher etc. can be used preferably. Moreover, crushing is JIS. Z It is desirable to make it set to less than 20mm by the standard sieve of 8801. In crushing by this invention method after roast, in order to crush the cell whose weight does not crush the cell itself directly, but is once crushed to some extent by roast, and is decreasing, the burden of crushing is mitigated. Moreover, since almost all rates are metals and a roast object does not almost have carbon with difficult crushing, and the organic substance, the burden of crushing is mitigated even in this field.

[Procedure amendment 5]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0015

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0015] Hereafter, with reference to the flow chart (drawing 1) for carrying out this invention, it explains more concretely. A used lithium cell is used as a raw material 1, and is inserted in the roasting furnaces 3, such as an electric furnace or an oil furnace, 400kg, for example. If the valuable metal inclusion by which roast was carried out amounts to several t, crushing to the dimension which is suitable for magnetic separation by the crusher 2 will be performed. A spall is classified by a magnetic matter and the nonmagnetic object with the first magnetic separator 7 which uses two sets of conveyors, and an electromagnet as an element. A magnetic matter is classified by a plus sieve and the minus sieve with the machine 8 according to screen. Magnetic separation of the nonmagnetic object separated with the first magnetic separator 7 is carried out with the second magnetic separator 12. 3 [in addition,] -- a roasting furnace and 4 -- for a plus sieve container bag and 11, as for a magnetic matter container bag and 14, a minus sieve container bag and 13 are [a suction fan, and 5 and 9 / a portable conveyor and 10 / a magnetic matter container bag and 15] dust collection facilities.

[Procedure amendment 6]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] Easy explanation of a drawing

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the flow sheet of an approach which enforces this invention method.

[Description of Notations]

1 Raw Material

2 Crusher

3 Roasting Furnace

7 The First Magnetic Separator

12 The Second Magnetic Separator

[Procedure amendment 7]

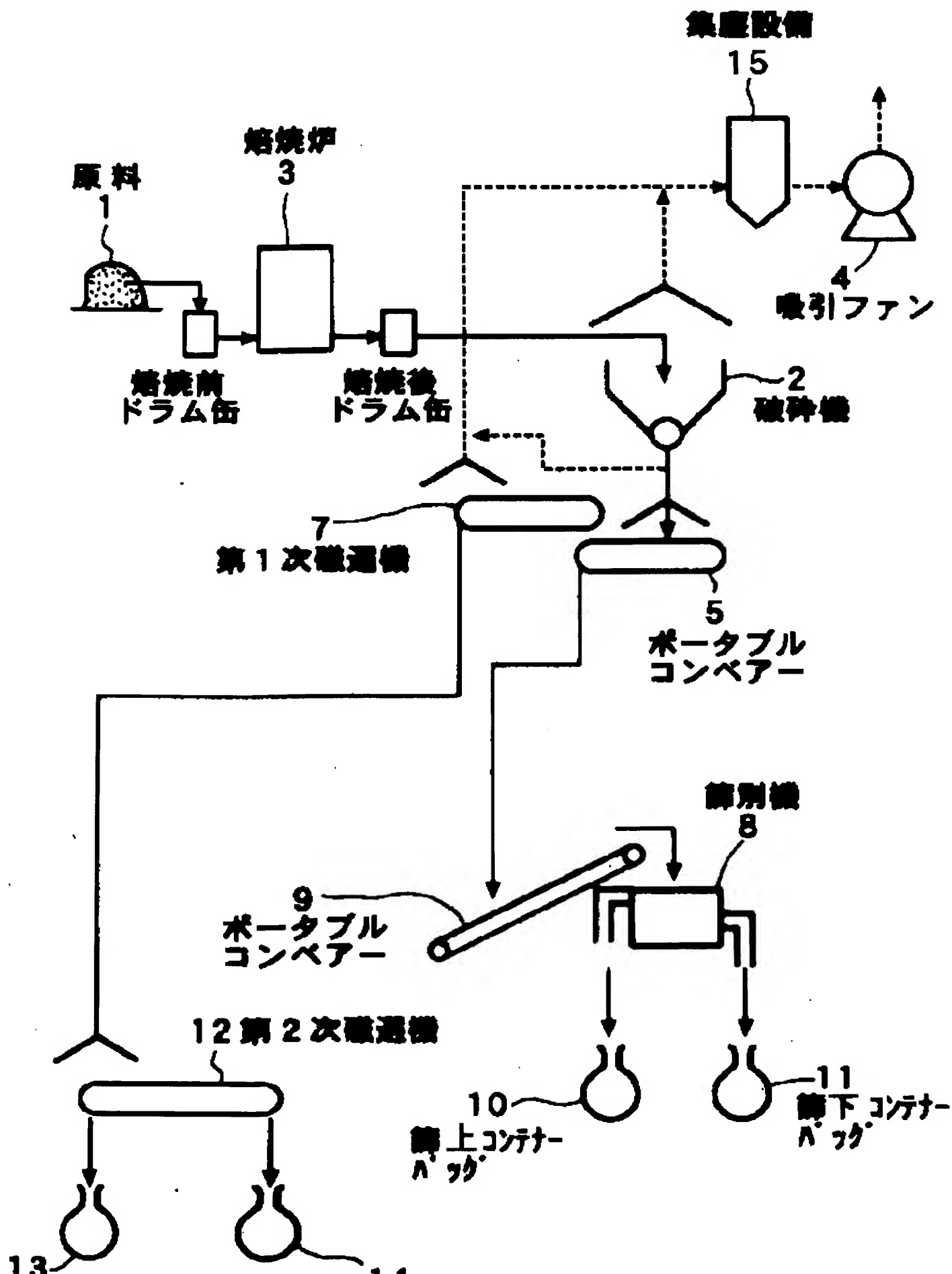
[Document to be Amended] DRAWINGS

[Item(s) to be Amended] drawing 1

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Drawing 1]



[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CORRECTION OR AMENDMENT

[Kind of official gazette] Printing of amendment by the convention of 2 of Article 17 of Patent Law
 [Section partition] The 1st partition of the 7th section
 [Publication date] July 6, Heisei 13 (2001. 7.6)

[Publication No.] JP, 11-185833, A
 [Date of Publication] July 9, Heisei 11 (1999. 7.9)
 [Annual volume number] Open patent official report 11-1859
 [Application number] Japanese Patent Application No. 9-356843
 [The 7th edition of International Patent Classification]

H01M 10/54
 B09B 5/00 ZAB
 C22B 7/00

[FI]

H01M 10/54
 C22B 7/00 C
 B09B 5/00 ZAB A

[Procedure revision]
 [Filing Date] June 21, Heisei 12 (2000. 6.21)

[Procedure amendment 1]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0015
 [Method of Amendment] Modification
 [Proposed Amendment]

[0015] Hereafter, with reference to the flow chart (drawing 1) for carrying out this invention, it explains more concretely. A used lithium cell is used as a raw material 1, and is inserted in the roasting furnaces 3, such as an electric furnace or an oil furnace, 400kg, for example. If the valuable metal inclusion by which roast was carried out amounts to several t, crushing to the dimension which is suitable for magnetic separation by the crusher 2 will be performed. A spall is distinguished by a magnetic matter and the nonmagnetic object with the first magnetic separator 7 which uses a conveyor 5, an electromagnet (not shown), and a conveyor as an element. That is, the portable conveyor 5 is fed with debris, among those a magnetic matter is once adsorbed by the first magnetic separator 7, and then it falls on the portable conveyor 9, and is succeedingly classified by a plus sieve and the minus sieve with the machine 8 according to screen. Magnetic separation of the nonmagnetic object separated with the first magnetic separator 7 is carried out with the second magnetic separator 12. In addition, for a suction fan and 10, as for a minus sieve container bag and 13, a plus sieve container bag and 11 are [15 / a dust collection facility and 4 / a magnetic matter container bag and 14] nonmagnetic object container bags. An example explains this invention in more detail below.

[Procedure amendment 2]
 [Document to be Amended] Specification
 [Item(s) to be Amended] 0024
 [Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0024] Moreover, the nonmagnetic object (2.9ton) shown in the magnetic matter (165kg) which performs magnetic separation of a nonmagnetic object and is shown in Table 6, and Table 7 was obtained.

[Procedure amendment 3]

[Document to be Amended] DRAWINGS

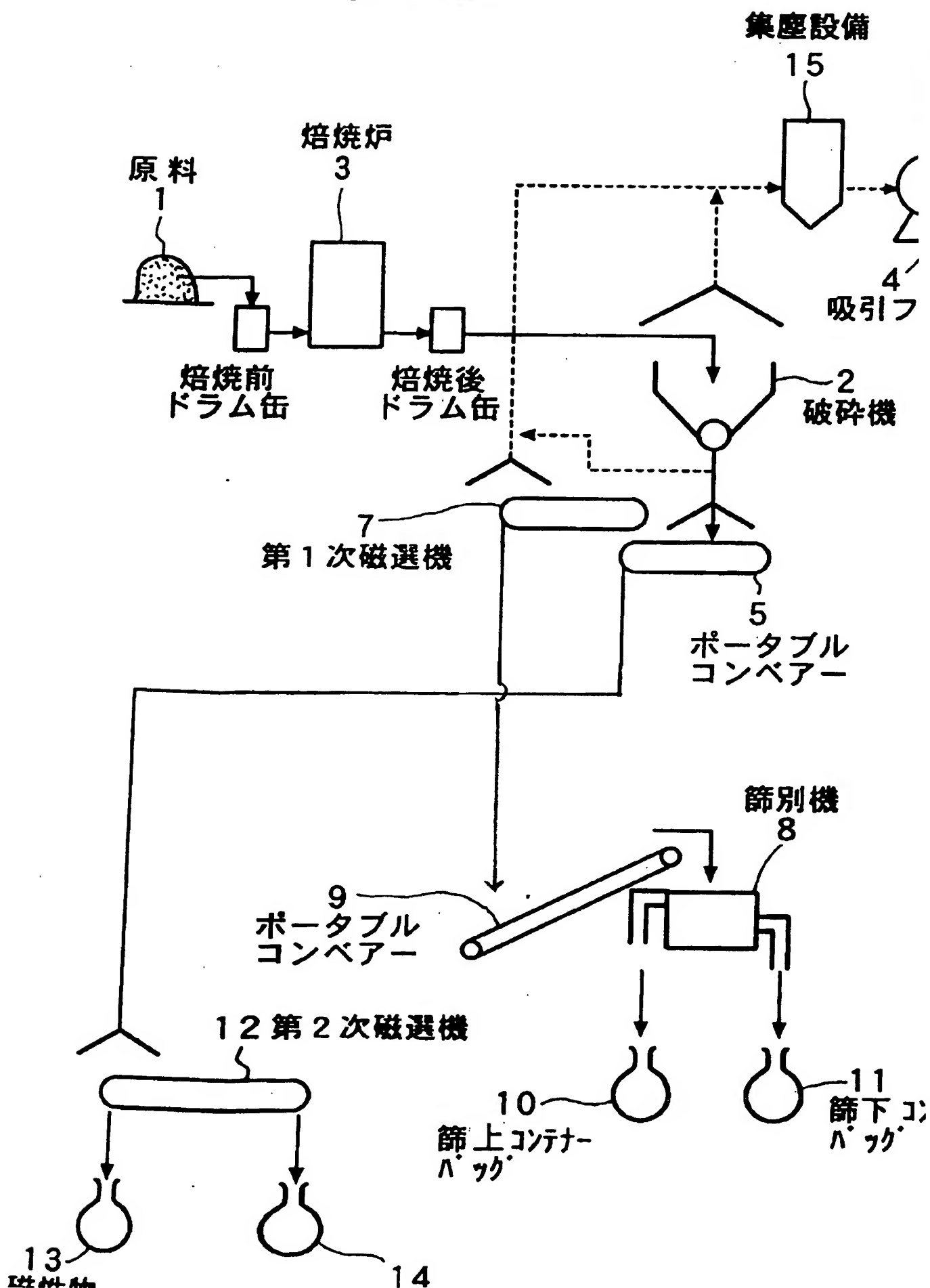
[Item(s) to be Amended] drawing 1

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[Drawing 1]

BEST AVAILABLE COPY



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-185833

(43)公開日 平成11年(1999) 7月9日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/54

B 0 9 B 5/00

C 2 2 B 7/00

識別記号

Z A B

F I

H 0 1 M 10/54

C 2 2 B 7/00

B 0 9 B 5/00

C

Z A B A

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-356843

(22)出願日 平成9年(1997)12月25日

(71)出願人 397027134

日鉱金属株式会社

東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

(72)発明者 園田 二八

北海道苫小牧市字勇払152番地 苫小牧ケ

ミカル株式会社内

(72)発明者 高沢 洋一

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 日鉱金

属株式会社内

(72)発明者 河合 志郎

東京都港区虎ノ門2丁目10番1号 日鉱金

属株式会社内

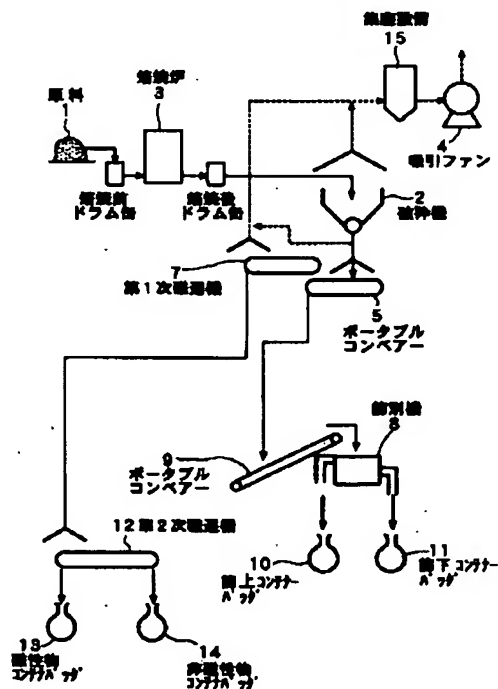
(74)代理人 弁理士 村井 卓雄

(54)【発明の名称】 使用済みリチウム電池からの有価物回収方法

(57)【要約】

【課題】 使用済みリチウム電池からCo、Cuなどを焙焼、磁選により回収するプロセスを合理的に構成し、かつ回収物中のこれらの元素の含有量を高める。

【解決手段】 使用済みリチウム電池を焙焼(3)し、得られた焙焼物を破碎(5)し、1次磁選して磁性物と非磁性物に分別し、非磁性物を2次磁選してコバルト含有量が高い磁性物(13)と銅含有量が高い非磁性物(14)とに分別する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 鉄製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池を該鉄製ケースとともに焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、1 次磁選して磁性物と非磁性物に分別し、さらに前記非磁性物を 2 次磁選することを特徴とする使用済みリチウム電池からの有価物回収方法。

【請求項 2】 前記 1 次磁選及び第 2 磁選により分別された少なくとも一方の磁性物を篩別して主として鉄屑からなる篩上と、主としてコバルトからなる篩下とに分別することを特徴とする請求項 1 記載の使用済みリチウム電池からの有価物回収方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、鉄製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池からの有価物回収方法に関するものである。リチウム電池は、小型、軽量、体積当りのエネルギー密度大などの長を有しているために、携帯電話、PHS、ビデオカメラ、ノートパソコンなどの電源として使用されている。

【0002】リチウム電池の主たる構成部品は、鉄製ケース、銅箔からなる負極板、アルミ箔に金属酸リチウム（金属＝Mo、Co、Ni、Snなど）を塗布した正極板、ポリエチレン等からなるセパレータなどである。金属酸リチウムに含まれているMo、Co、Niなどは有価金属であるために、幾つかの回収方法が提案されている。

【0003】

【従来の技術】特開平 6 - 3 2 2 4 5 2 号公報によると、使用済みリチウム二次電池の破碎物を磁選して分別された金属ニッケルなどの磁性物を除いた破碎物を非酸化性雰囲気中で焙焼しもしくは還元性雰囲気中で還元焙焼し、得られた焙焼物を磁選することが提案されている。上記方法における非酸化性雰囲気中での焙焼はセパレーター、負極材の炭素などとして含まれている炭素質物質により金属酸化物を還元するための工程であり、また、最後の磁選はニッケル、コバルトを銅などより分離するための工程である。

【0004】特開平 6 - 3 4 6 1 6 0 号公報によると、使用済みリチウム二次電池を焙焼することによって結着剤、溶剤などを除去し、焙焼物を破碎し、篩別して篩下を製錬の原料とすることが提案されている。

【0005】前掲特開平 6 - 3 2 2 4 5 2 号公報では、使用済みリチウム二次電池を直接破碎しているが、この破碎は焙焼物の破碎と比べて困難である。さらに、焙焼の負担を軽減するために、焙焼せずに破碎物を直接磁選しているために、磁選にかかる量が多くなるのみならず、部品形態がそのまま保れている電池をそのまま破碎するために破碎効率が低い。他、次に、特開平 6 - 3 4 6 1 6 0 号公報の方法ではNi、Coの回収は製錬工程に委ねられるために、熱エネルギーの面で改善の余地があ

る。

【0006】本出願人は、粉碎を容易にしかつ 1 回の磁選で済むような方法で使用済みリチウム電池から有価金属を回収することを目的として、特願平 8 - 2 3 1 6 7 9 号において使用済みリチウム電池を焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、磁選して磁性物と非磁性物に分別する方法を提案した。この方法により、破碎が容易になり又エネルギー効率の向上が図られたが、非磁性物中のCo量が多くなることもあり、この場合は有価金属回収が十分とは言えなかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来法は、熱エネルギー消費が少なく、破碎が容易であり、かつ原料中の磁性金属の量が多い原料を処理するに適するとの三要件を全部充足する方法ではなかったため、本発明は、鉄製ケースに内蔵された使用済みリチウム電池を該鉄製ケースとともに焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、1 次磁選して磁性物と非磁性物に分別し、さらに前記非磁性物を 2 次磁選する方法を提供する。以下、本発明の方法を詳しく説明する。

【0008】リチウム電池 1 5 個の重量は約 3 3 0 g であり、この中にはCoが約 4 0 g、Cuが約 2 0 ~ 3 0 g、Feが約 1 0 0 ~ 1 2 0 g、Snが約 2 g が含まれている。まず、本発明の方法においては使用済みリチウム電池を焙焼することによって、ポリプロピレン、n - メチル - 2 - ピロリドンなどの有機物を分解、燃焼、揮発させるとともに還元ガスとなるCOを発生させる。焙焼温度は低過ぎると、有機物の分解により発生するCOガスによる金属酸リチウムの還元が不十分となり、かつ破碎の負担が大きくなり、一方高過ぎると焙焼物が溶融凝固してその破碎が困難になり、また銅の溶融が起こり炉を破損するので、5 5 0 ~ 1 1 0 0 °C が好ましく、より好ましくは 8 0 0 ~ 1 0 0 0 °C である。

【0009】焙焼のための加熱炉は限定はされないが、電気炉、重油炉などの定置炉で行うことができる。この場合ストーカ下直火加熱定置炉を使用することができる。使用済みリチウム電池は 1 バッチ分をストーカ上に積上げ、炉の上部からは燃焼排ガスの煙道を設けて、燃焼ガスを適宜排出しながら焙焼を行う。使用済みリチウム電池を破碎せずに焙焼した場合は、電池内部で上記した有機物の燃焼、COガスの発生などが起こり、電池のケース内の空間で酸化物の還元が進む。この焙焼により酸化鉄、酸化ニッケル、酸化コバルトなどはほとんどが還元され、一方銅箔などは金属形態を保っている。アルミは溶融して何れかの粉、塊などに薄く付着しているか、あるいは粉末状になっている。得られる焙焼物は使用済みリチウム電池に対して約 7 0 ~ 9 0 重量%の金属粉、塊、ネット、箔、板あるいはこれらが電池内の結合構造を一部維持しているものとなる。金属の他に若干の未燃焼炭素、有機物なども含まれる。

10

20

30

40

50

【0010】次に、焙焼物の破碎を行う。この破碎は上記した種々の形態を有し、また寸法がまちまちな焙焼物を適度の寸法に揃え、電池の構造を維持しているものは粉末、板、箔などの素材形態まで分離し、次の磁選で磁性物と被磁性物とに分離し易くする操作である。破碎機としては、限定されるものではないが、一軸破碎機などを好ましく使用することができる。また破碎はJIS Z 8801の標準篩で20mm未満となるようにすることが好ましい。本発明法による焙焼後破碎では、電池自体を直接破碎するのではなく焙焼により一旦ある程度破碎されかつ重量が減っている電池を破碎するために、破碎の負担が軽減されている。また焙焼物はほとんどの割合が金属であり、破碎が困難な炭素、有機物がほとんどないために、この面でも破碎の負担が軽減される。

【0011】次に破碎物の磁選を行う。磁選の磁場は1100G以上が好ましい。磁選コンベヤの途中に磁石を吊り下げた型式のものを好ましく使用することができる。この磁選工程では、磁性物である金属リチウム酸塩の焙焼物、ケースなどの鉄の焙焼物及びコバルトを非磁性物から分別するための工程である。焙焼中には金属リチウム酸塩を担持するアルミ箔が溶融するので、コバルトとアルミの合金が生成しているのではないかと考えられたが、意外にもアルミは負極材料である銅箔と一体になっている割合が多いことが分かった。したがって、磁選により分別される磁性物にはアルミが少ない。以上のようにして得られる磁性物はコバルト原料とすることができる。

【0012】非磁性物中には吸着時間不足のためにCoが数%以上随伴することがある。すなわちこの随伴コバルトは一次磁選では磁性物中に回収することはできずに、非磁性物中に移行する。しかし第2次磁選を行うと吸着時間が十分になるために、ほとんどのコバルトを回収することができる。磁選の磁場は同様に1100G以上が好ましい。

【0013】さらに、Feリッチ分とCoリッチを分離することが必要な場合は第1及び又は第2次磁選により分離・回収された磁性物を、好ましくはJIS Z 8801の標準篩で420～5000μm未満と以上に篩別すると、篩上は鉄スクラップとなり、篩下はコバルト原料として分別される。このような分別が可能であるのは、焙焼後の破碎物ではコバルトは概して粉末状であり、鉄は概して板、塊状であることによる。以上のCoに関する説明はNiと置き換えても全く同じことである。すなわち、Niは磁性物であるのでCoと同様の方法で回収することができる。

【0014】

【作用】上述のように本発明の工程順序は、(イ)磁選に必要な粉碎の前に焙焼を行うことにより、処理量を少なくするとともに部品を熱膨張により分解することにより破碎の負担を少なくし、さらに(ロ)磁選を2回行う

ことにより磁性物、特にコバルトの回収率を高めるものである。

【0015】以下、本発明を実施するためのフローチャート(図1)を参照してより具体的に説明する。使用済みリチウム電池を原料1とし、電気炉もしくは重油炉などの焙焼炉3に例えば400kg装入する。焙焼された有価金属含有物が数トンに達したら破碎機2により磁選に適する寸法への破碎を行う。破碎片は、2基のコンベヤと電磁石を要素とする第1次磁選機7により磁性物と非磁性物とに分別される。磁性物は篩別機8により、篩上及び篩下に分別される。第1次磁選機7で分離された非磁性物は第2次磁選機12により磁選される。なお3は集塵設備、4は吸引ファン、8はポータブルコンベアー、10は篩上コンテナバッグ、11は篩下コンテナバッグ、13は磁性物コンテナバッグ、14は磁性物コンテナバッグである。以下実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【0016】

【実施例】原料(11ton)の金属組成は下記のとおりであった。

【0017】

【表1】

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	75	12.0	34.0	ND	4.0
重量t	5.5	1.3	3.8	ND	0.4
分配%	100	100	100	100	100

【0018】原料を1000℃で1時間焙焼したところ、2.3tonの重量減となったが、金属組成は変化しなかった。次に焙焼物(8.7ton)の磁選を行い磁性物5.5tonと、非磁性物3.1tonを得た。それぞれの組成は表2及び表3のとおりである。

【0019】

【表2】

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	6.5	22.8	46.0	1.0	2.0
重量t	0.4	1.2	2.5	0.05	0.10
分配%	43.2	93.7	66.8	ND	24.4

【0020】

【表3】

(4)

特開平 1 1 - 1 8 5 8 3 3

5

6

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	23.1	4.2	14.6	0.4	12.0
重量 t	0.72	0.13	0.46	0.01	0.37
分配%	86.9	9.8	12.2	ND	84.6

*

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	6.5	5.3	7.3	0.5	0.4
重量 t	0.2	0.2	2.2	0.2	0.1
分配%	23.8	12.2	59.1	ND	2.7

【0021】続いて、磁性物を篩別機（5メッシュ）で 10 篩別し表4に示す篩上（3.0 t on）及び表5に示す篩下（2.4 t on）を得た。

【0023】

【表5】

【0022】

【表4】

*

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	6.6	44.8	11.9	1.6	4.0
重量 t	0.16	1.08	2.88	0.04	0.09
分配%	19.3	81.5	7.7	ND	21.7

【0024】また、非磁性物の磁性を行い表6に示す磁性物（165 Kg）及び表7に示す非磁性物（2.9 t on）を得た。

【0025】

【表6】

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	4.7	43.1	4.7	1.7	4.4
重量 Kg	7.8	71.1	7.8	2.8	7.3
分配%	0.9	5.4	0.2	ND	1.7

【0026】

【表7】

	Cu	Co	Fe	Sn	Al
品位%	24.1	2.0	15.2	0.3	12.4
重量 t	0.71	0.06	0.45	0.08	0.37
分配%	85.9	4.4	11.9	ND	82.9

【0027】表5及び表6に示す磁性物はCo原料とし、表4に示す磁性物篩上は鉄スクラップとして、表7

に示す非磁性物はCu原料として使用することができる。

【0028】

【発明の効果】（1）使用済みリチウム電池の1回の破碎で有価物を回収することができる。

（2）使用済みリチウム電池の全量を破碎しないので破碎の負担が軽減される。

（3）回収されたコバルト分は純度が40%以上であるので、コバルト原料として使用可能である。なお少量のアルミが随伴しているが、酸化により簡単に除去される。

（4）回収された鉄分はFe純度が高いために、あらゆる鉄源として使用可能である。

（5）非磁性物として回収された銅分は転炉、自溶炉などの銅製錬の原料となる。

（6）以上まとめると本発明方法を実施すると、ランニングコストが少なく、破碎機は各1機で済むので設備投資コストも少なく、また回収材料も非常に価値が高く、材料メーカー、鉄鋼メーカー、非鉄製錬業への販売に適するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明法を実施する方法のフローシートである。

【符号の説明】

1 原料

3 焙焼炉

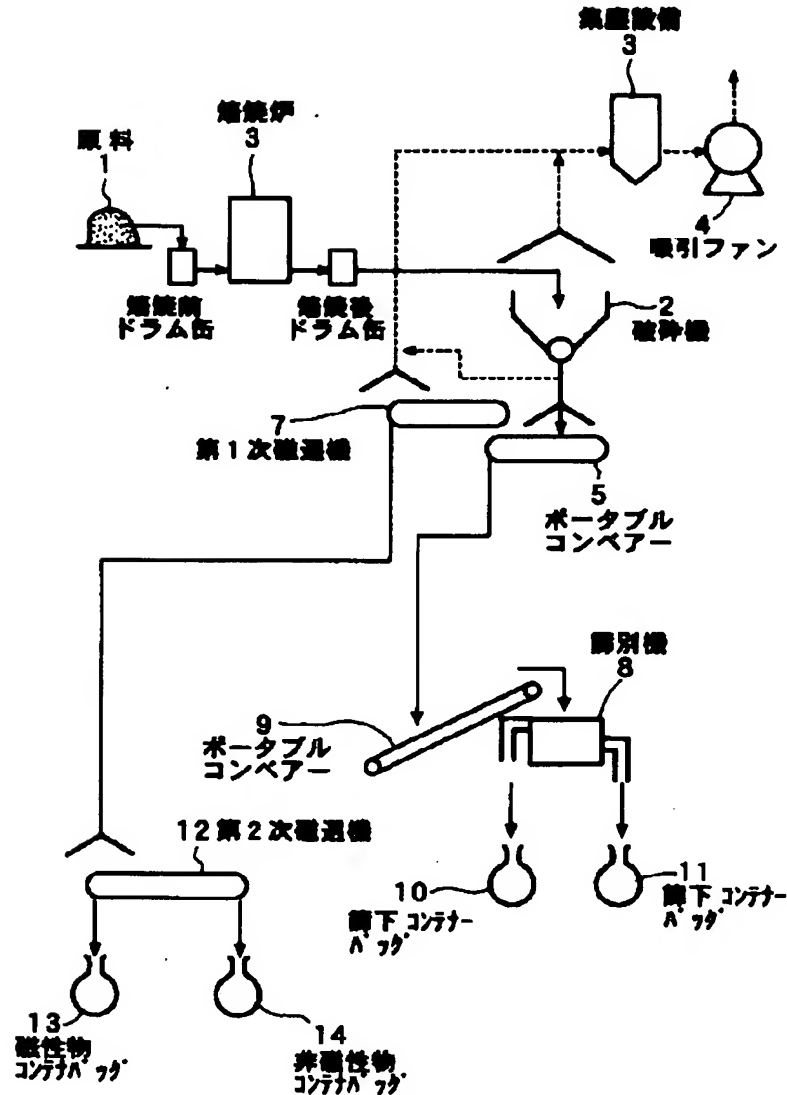
5 破碎機

50

7 第1次磁選機

* * 12 第2次磁選機

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成10年11月26日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】 前記1次磁選及び2次磁選により分別された少なくとも一方の磁性物を篩別して主として鉄屑からなる篩上と、主としてコバルトからなる篩下とに分別することを特徴とする請求項1記載の使用済みリチウム

電池からの有価物回収方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】前掲特開平6-322452号公報では、使用済みリチウム二次電池を直接破砕しているが、この破砕は焙焼物の破砕と比べて困難である。さらに、焙焼の負担を軽減するために、焙焼を経ずに破砕物を直接磁

選しているために、磁選にかかる量が多くなるのみならず、部品形態がそのまま保れている電池をそのまま破碎するために破碎効率が低い。他、次に、特開平 6-346160 号公報の方法では Ni, Co の回収は製錬工程に委ねられるために、熱エネルギーの面で改善の余地がある。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】本出願人は、粉碎を容易にしかつ 1 回の磁選で済むような方法で使用済みリチウム電池から有価金属を回収することを目的として、特願平 8-231679 号 (特開平 10-74539 号) において使用済みリチウム電池を焙焼し、得られた焙焼物を破碎し、磁選して磁性物と非磁性物に分別する方法を提案した。この方法により、破碎が容易になり又エネルギー効率の向上が図られたが、非磁性物中の Co 量が多くなることもあり、この場合は有価金属回収が十分とは言えなかった。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】次に、焙焼物の破碎を行う。この破碎は上記した種々の形態を有し、また寸法がまちまちな焙焼物を適度の寸法に揃え、電池の構造を維持しているものは粉末、板、箔などの素材形態まで分離し、次の磁選で磁性物と非磁性物とに分離し易くする操作である。破碎機としては、限定されるものではないが、一軸破碎機などを好ましく使用することができる。また破碎は JIS Z 8801 の標準篩で 20mm 未満となるようにすることが好ましい。本発明法による焙焼後破碎では、電池自体を直接破碎するのではなく焙焼により一旦ある程度破碎されかつ重量が減っている電池を破碎するために、破碎の負担が軽減されている。また焙焼物はほとんどの割合が金属であり、破碎が困難な炭素、有機物がほとんどないために、この面でも破碎の負担が軽減される。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】以下、本発明を実施するためのフローチャート (図 1) を参照してより具体的に説明する。使用済みリチウム電池を原料 1 とし、電気炉もしくは重油炉などの焙焼炉 3 に例えば 400kg 装入する。焙焼された有価金属含有物が数トンに達したら破碎機 2 により磁選に適する寸法への破碎を行う。破碎片は、2 基のコンベヤと電磁石を要素とする第 1 次磁選機 7 により磁性物と非磁性物とに分別される。磁性物は篩別機 8 により、篩上及び篩下に分別される。第 1 次磁選機 7 で分離された非磁性物は第 2 次磁選機 12 により磁選される。なお 3 は焙焼炉、4 は吸引ファン、5、9 はポータブルコンベアー、10 は篩上コンテナバッグ、11 は篩下コンテナバッグ、13 は磁性物コンテナバッグ、14 は磁性物コンテナバッグ、15 は集塵設備である。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明法を実施する方法のフローシートである。

【符号の説明】

- 1 原料
- 2 破碎機
- 3 焙焼炉
- 7 第 1 次磁選機
- 12 第 2 次磁選機

【手続補正 7】

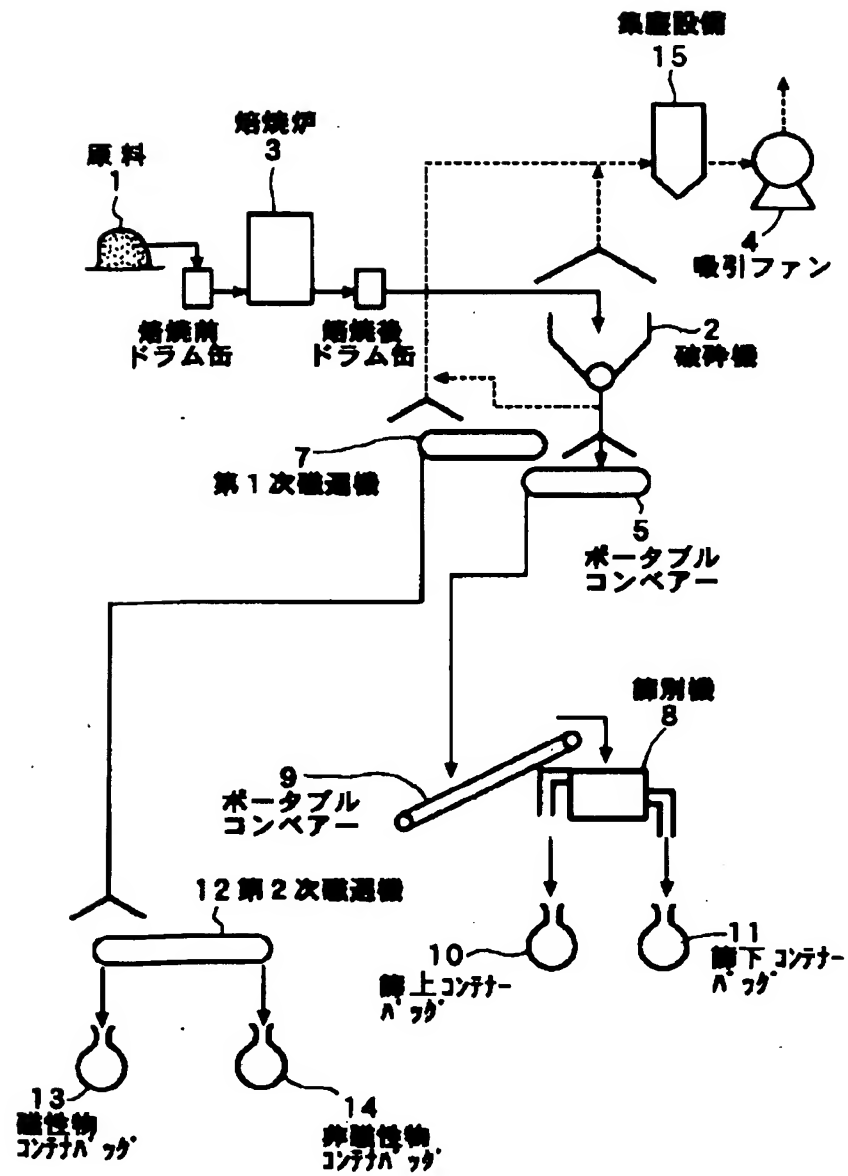
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】



【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
 【部門区分】第 7 部門第 1 区分
 【発行日】平成 13 年 7 月 6 日（2001. 7. 6）

【公開番号】特開平 11-185833
 【公開日】平成 11 年 7 月 9 日（1999. 7. 9）
 【年通号数】公開特許公報 11-1859
 【出願番号】特願平 9-356843
 【国際特許分類第 7 版】

H01M 10/54
 B09B 5/00 ZAB
 C22B 7/00

【F I】

H01M 10/54
 C22B 7/00 C
 B09B 5/00 ZAB A

【手続補正書】
 【提出日】平成 12 年 6 月 21 日（2000. 6. 21）

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】以下、本発明を実施するためのフローチャート（図 1）を参照してより具体的に説明する。使用済みリチウム電池を原料 1 とし、電気炉もしくは重油炉などの焙焼炉 3 に例えば 400kg 装入する。焙焼された有価金属含有物が数トンに達したら破碎机 2 により磁選に適する寸法への破碎を行なう。破砕片は、コンベアー 5 と電磁石（図示せず）とコンベアーを要素とする第 1 次磁選機 7 により磁性物と非磁性物とに区別される。すなわち、破片はポータブルコンベアー 5 に給送され、そのうち磁性物は第 1 次磁選機 7 に一旦吸着され、次にポータブルコンベアー 9 に落下し、引き続き篩別機 8 により、篩上及び篩下に分別される。第 1 次磁選機 7 で分離

された非磁性物は第 2 次磁選機 12 により磁選される。なお 15 は集塵設備、4 は吸引ファン、10 は篩上コンテナバッグ、11 は篩下コンテナバッグ、13 は磁性物コンテナバッグ、14 は非磁性物コンテナバッグである。以下実施例によりさらに詳しく本発明を説明する。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正内容】

【0024】また、非磁性物の磁選を行い表 6 に示す磁性物（165kg）及び表 7 に示す非磁性物（2.9ton）を得た。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1

【補正方法】変更

【補正内容】

【図 1】

